

*See English Equivalent*  
*US 3,948,848*

**CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITIONS**

*Same as JP52-20545*

**Publication number:** JP52018755

**Publication date:** 1977-02-12

**Inventor:** ARAN EDOWAADO MINKU

**Applicant:** DOW CORNING

**Classification:**

- **international:** *C08L83/00; C08L83/04; C08L83/07; C08L83/00; (IPC1-7): C08L83/04*

- **European:** C08L83/04

**Application number:** JP19760001349 19760107

**Priority number(s):** US19750601781 19750804

**Also published as:**



US3948848 (A1)



NL7514697 (A)



GB1528974 (A)



FR2320331 (A1)



DE2553999 (A1)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for JP52018755

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

# 公開特許公報

①特開昭 52-18755

③公開日 昭52.(1977) 2.12

②特願昭 51-1349

②出願日 昭51.(1976) 1.7

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

8958 45

⑤2日本分類

2511D81

⑤ Int. C1<sup>2</sup>

C08L 83/04

発明者	第一出願の国名	第一出願の出願日	出願番号
フナリカ合衆国	アメリカ合衆国	1970年8月24日	第 1,177,795 号
主 題	第 1 出 願	第 2 出 願	第 3 出 願
	19 年 月 日	19 年 月 日	19 年 月 日

特 許 願  
特許庁長官 殿 昭和 57 年 / 月 7 日

## 1. 発明の名称

硬化可能なシリコン樹脂組成物

## 2. 発 明 者

所 在 地 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド、ノース  
ワルド ロード 1953  
氏 名 アラン、エドワード、ミンク (18か 名)

## 3. 特許出願人

所 在 地 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)  
名 義 ドウ、コーニング、コーポレーション

(18か 名) レスリー、ジュニア、タイラー

所 在 地 アメリカ合衆国

(18か 名)

## 4. 代 理 人

所 在 地 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大塚ビルディング331  
電 話 (211) 3651 (代表)  
(6000) 所屬七 茂 村 昭 (18か 3 名)

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

硬化可能なシリコン樹脂組成物

### 2. 特許請求の範囲

(1) (A) モル多で、3.5乃至4.2モノフエニルシロキサン単位、0乃至1.2ジフエニルシロキサン単位、3.5乃至5.0ジメチルシロキサン単位及び8乃至15ビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) モル多で、8乃至1.5ジフエニルシロキサン単位、3.0乃至5.5メチル水素シロキサン単位、2.8乃至4.5ジメチルシロキサン単位及び5乃至1.2トリメチルシロキサン単位の共重合体とのいずれの共重合体中81Hと81 ビニルが実質上化学量論量±1.0多存在するような量の混合物から本質上なる硬化可能な組成物。

(2) 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範囲(1)の硬化した組成物。

(3) 特許請求範囲(1)の(A)プラス(B)3.5乃至6.0重

量多、0.06乃至0.32 cmの平均長をもつガラスファイバー5乃至25重量多、及び2乃至8ミクロンの平均粒子径をもつ結晶性シリカ1.0乃至5.0重量多から本質的になる硬化可能な組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、無溶剤型シリコン樹脂類の分野に属するものである。無溶剤型シリコン樹脂は、溶剤で精製する必要なしに、表面に施すことができまた含浸剤、カプセル化剤としても使用することができる樹脂である。無溶剤型樹脂類のうちで、81Hの81 ビニルへの付加によつて、硬化されるものが最も商業的に受け入れられる種類のものである。これらの樹脂類は、ふたつの主要の応用、すなわち、塗料とカプセル化剤に有用である。

具合のよい被覆用樹脂の製造に必要な樹脂の諸性質は具合のよい含浸剤、カプセル化剤製造に必要なとされているものと異なっている。このことは熱的衝撃として知られる現象に關してはことに當つてゐる。熱的衝撃は広範囲に亘り、急激な温度変化に抵抗する樹脂の能力に關係する。樹脂が被覆

物として用いられるとき、本樹脂とベースになる下層、一般的には、金銅箔間の接触は、ふたつの表面にあり、つまり、樹脂と下層との間の膨張と収縮の差異により、本樹脂の一面にだけ歪力を残す。さらに、造料用樹脂は、常に薄層状であり、よく知られている通り、薄層は厚層より熱的衝撃をうけにくい。いっぽう、電子工業分野に用いられるカプセル化、または、含浸用樹脂は、例えば、本樹脂とは、膨張係数が著しく異なることも出来<sup>1)</sup>る部分品ではある樹脂<sup>2)</sup>銅箔と強められる、主として<sup>3)</sup>機械分分子をもつ。このような状況では、温度の変動により塗装の場合、同一の樹脂上に置かれたよりも、本樹脂上に制限のないさらに大きな歪力を生ずる。この理由から塗装に例えば、塗引モーター<sup>4)</sup>に使用するとき、著しく満足な樹脂類でも、<sup>5)</sup>気液または電子工業装置用のポツティング、カプセル化用化合物としては、全く不適当である。

本発明の目的は、カプセル化樹脂として著しく有用な光硬化または、非光硬化の両れの状態においても、安定された熱衝撃性をもちつて硬樹脂シリ

コン樹脂の製造方法である。

無溶剤型樹脂の配合について、考慮が必要な事柄のひとつは、ベースになる本樹脂の組成でなく、その架橋剤の組成である。例えば、同一のベース樹脂でもその架橋剤の組成によつては、全く異つた熱衝撃性を与へることができる。本発明樹脂の成功は、とくにジメチル含有量に關し使用される架橋剤類によるものである。

81H - ビニル型の無溶剤型樹脂は、アメリカ等  
許底 2,9 1 5,4 9 7 に示されているように、1956  
年以後公知である。本特許では、果糖剤は、フェ  
ニル含有メチル水素化合物で、ジメチルシロキサ  
ン含有の化合物としているものと規定している。

蒸留剤樹脂の変性は、アメリカ特許第3,631,220号に示されているが、樹脂と架橋剤間の不適合性問題はある種の $\alpha$ -メチルスチルで変性のオルガノポリシリキサン類を用いて解決された。本特許では、用いられる相容剤の分子重に、ある種の臨界の制限がなければ、不適合性を生ずると述べている。さらに、本特許は、蒸留剤型樹脂の熱

安定性を改良することに関係している。すなわち、酸化による劣化に対抗する高温での組成物の安定性を改良することに関係している。

高度の加工は、塗装用に設計された無垢削製樹  
産類に、主として関係していることがアメリカ特  
許点 3, 7 5 2, 2 3 3 0 に見られる。この種の樹脂樹  
は、牽引モーター類の塗装に、高度に簡易的成功  
を立証した。本特許に示された樹脂類のある種の熱  
の衝撃抵抗は、厚膜内の築構時、本文、及述べの比  
較的効果によつて示されているように劣る。

1975年5月15日(木) フタナニ - ロマンチスト  
 ガレナ・ロマンチエムに於て登録された  
 Gopodine アメリカ合衆国 Appointed Patent Office  
 の特許出願  
 番号 558,026 は、優れた熱面抵抗をも  
 つる種の選果適性を得る耐腐蝕性に優れるも  
 のである。然し乍らこれらの樹脂類では、ビニル  
 基と三OH基は、三種族シリコン原子環に刺戟さ  
 れている。ジメタルビニルシロキサン類とジメタ  
 ル水素シリコキサン類は、メタルビニルシロキサン  
 類やメタル水素シリコキサン類より、比較的、高

油であり、これらの樹脂類の産生機能は、カプセル化剤への応用については、いつも望ましいとは限らない。それ故に、より安価な有機シリコン無耐熱型樹脂が必要となり高温で架橋しても、いつ段う優れた柔軟の面糊班状をもつものが必要となった。不申請者<sup>1</sup>は樹脂の後者の型に關係する。

本発明は、(A)モノマーで35乃至42のメノフェニルシロキサン単位、0乃至12のジフェニルシロキサン単位、35乃至50のジメチルシロキサン単位及び8乃至15のビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、(B)モノマーで8乃至15のジフェニルシロキサン単位、50乃至55のメチル水素シロキサン単位、28乃至45のジメチルシロキサン単位、5乃至12のトリメチルシロキサンの共重合体との混合物であつて、SiHとSiビニルが1以上の成分が化学量論重±10%が存在する、或る量の混合物からなることを特徴とする硬化可能な樹脂状物質に関する。

本発明の組成物は、任意の常法で、SiHのSi  
ビニルへの添加をおこす、例えば、過酸化物質類、

ロジウム性媒類、より好ましい性媒類として出願人に、今迄知られている白金媒類を用いて催化する。これらの知られた性媒類は、木炭や炭素化白金晚上に分散された白金のより無機化合物類、または、白金または、塩素化白金酸のオレフィン類との複合体類、または、白金の不飽和有機シリコン化合物類、または、白金-低炭素複合体類のより有機白金化合物類の何れでもよい。

当炭素樹脂の製造に用いられる触媒類は任意の希望方法で加へられる。一成分包装を望むときは、組成物の時期尚早の架橋を訪ねるアセチレン系ノルコール類などのインヒビター類を含ませたものであり。然し、二成分を併用組成物が、商業化されており、一般的に(A)と(B)の混合物に、充填剤を加え、または充填剤を加えぬものが第一成分で、(A)と白金炭素との混合物を第二成分としている。これらの両成分は、それぞれ、希望時間又まぜ、希薄温度迄、一般的には、150℃以上に、加熱により、組成物が硬化される。

上述のように、本発明の樹脂類は、充填剤を用

ない場合、優れた衝撃抵抗が得られ、柔軟または、含使用樹脂類の何れにも使用される。然しながら経済的または、ある場合には、熱的衝撃のふたつの見地から充焼剤類を用いることは有効であり、好ましい充焼剤としては、ガラスファイバー、有機物炭化微晶性シリカがよい。

かくして、本発明は(A)及び(B)合計の3.5乃至4.5重量%、0.08乃至0.32 $\mu$ mの長さの5乃至25重量%のグラスファイバー類、2乃至8ミクロンの結晶性シリカの1乃至5重量%乃至から成立つことを特徴とする硬化可能な組成物に關係する。さらに、より好ましい組成物としては、4.5乃至5.5重量%の(A)および(B)合計値、1.0乃至1.5重量%のグラスファイバー類、3.0乃至4.5重量%の微粉シリカである。本発明に用いられるグラスファイバー類は、0.08乃至0.32 $\mu$ mの平均長のハンマーミルで微粒化されたグラスファイバーが好ましい。0.16 $\mu$ mのファイバー類がより望ましい。これらのファイバー類は、市販されている。より好ましいシリカ充填剤としては、

2乃紫8ミクロン、より好ましくは、2乃至5ミクロンの範囲の平均粒子径をもつ粉砕された右英である。これらの充填剤類も市販されている。

本発明の脂肪類、(A)及び(B)ともに、該当のクロロシラン類を一層に加水分解し、ついで、ヒドロキシ基を減じ、希塩酸度へその樹脂をもちたするため、製品の硬縮によりて製造するものが改良である。この加水分解と凝縮は、一般的に、炭化水素例えば、トルエン溶媒の存在下、遂行する。例えば、トルエン溶液内の混合クロロシラン類を水に加え、加水分解を完結させ、水層を分離しトルエン層は、向流で水の除去を行いつつ疎炭素の存在下で流す。

上述のとおり、本発明の組成物は、とくに電気または、電子工業装置のカプセル化剤に適切である。然し、これらはまた、塗装組成物類やシリコン樹脂類がふつう用いられるような他の用途にも用いられる。

本発明の組成物の熱的衝撃抵抗は、次の各種方法により試験される。試験を加へた樹脂のサンゲ

ルは、直径 5.08 cm のアルミ皿に置き脱気した。<sup>1)</sup>  
 外径 2.54 cm、内径 1.1 cm、厚み 0.16 cm で、<sup>2)</sup>  
 外周の嵌合部を ~~4-4-4-4-4-4-4-4-4-4~~ の中央へおく。<sup>3)</sup>  
 追加量の組成物を、樹材から皿へ注ぎ嵌合部の完全な  
 金全バセム化を行う。樹脂または、樹脂及び光素  
 鋼の全量は 2.5 g である。サンプル編號は、空気循環  
 環境内で実施され、製塩塩放冷後、皿より取出す。<sup>4)</sup>  
 架橋化サンプルの破砕温度は、ふたつのテストの  
 各々の間で異なる典型的サイクリングによって決定す  
 る。テスト (I) では、サンプルは、16 時間、  
 100°C で架橋し、ついで、炉内において、200°C  
 に加熱する。炉より取出し窒温塩放冷する。冷却  
 サンプルは、温度計付容器内へおき、容器を、ド  
 ライアイス浴へ浸漬する。このように温度を順次  
 下げ、そのサンプルが、破砕される温度は、その  
 破砕の温度計をよみ記録する。

テスト(II)は、上述のように、洗剤のカプセル化を含み、150℃、90分間で、サンプルを架橋化する。このサンプルを、架橋炉より取出し

直らに、-50℃又は-75℃の何れかの冷却浴へ沈める。このサンプルを、それから+150℃と-50℃または、-75℃の間を、規定サイクル数、または、分解が生ずる迄サイクルされる。サイ 1 する。

下記の等量という言葉は、ベースになる樹脂と、架橋化剤について、81Hと81ビニルの1-0.5の等モル量になるような量を使用するという意味である。

次の実施例は、例証を示すため、追加の請求範囲に当該叙述されている発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

本実施例は、本発明の充填剤のない場合の樹脂の優劣性をアメリカ特許点3,732,330で示されている同様の塗装用樹脂との比較で示した。本発明樹脂は、40モル単位のモノフエニルシロキサン、10モル単位のジフエニルシロキサン、40モル単位のジメチルシロキサン、10モル単位のビニルメチルシロキサンからのベース樹脂。

脂(A)から成立つ。用いられる架橋剤(II)は、10モル単位のモノフエニルシロキサン、35モル単位のジメチルシロキサン、45モル単位のメチルメチルシロキサンと、10モル単位のトリメチルシロキサンからの共重合体である。

比較としての樹脂は、37.5モル単位のモノフエニルシロキサン、7.5モル単位のモノメチルシロキサン、50モル単位のジメチルシロキサン、20モル単位のメチルビニルシロキサンと5モル単位のトリメチルシロキサンの混合物で、これらは35モル単位のジフエニルシロキサン、55モル単位のメチルメチルシロキサンと10モル単位のトリメチルシロキサンから成立つ架橋剤と共に用いる。

これらの組成物の各成分は、適量の白金触媒と混ぜ、上述の洗練後のカプセル化に使用する。各サンプルを、つぎに、上述の熱衝撃テスト(I)を行いその結果、本発明樹脂は、-44℃の破壊温度をもつが、いづれかの比較の樹脂は+150℃であることが判明した。

#### 実施例 2

本実施例のベース樹脂は実施例1の(A)である。本樹脂を下記の架橋剤類と等量に混ぜ、どの場合でも、一定量の白金触媒を用い、ベース樹脂と架橋剤の組合わせが、ベース樹脂と架橋剤の50重量部の充填剤、2乃至3ミクロンの結晶性シリカ45重量部、0.08cmのハンマーミルで粉碎した5重量部のグラスファイバーで配合されている。各配合物はそれから上記熱衝撃テスト(II)にかけ、結果は第一表に示す。

本実施例は、ジメチルシロキサンの架橋剤の臨界量を熱的衝撃に關し述べている。

#### 実施例 3

本実施例は、実施例1の樹脂(A)と架橋剤(B)に、白金触媒と下記組合せの充填剤を用いてある。各例とも、配合物は熱衝撃テスト(II)に用いられ、そのときの破壊サイクルは、+150℃から-75℃である。サンプル(1)は5回のサイクル後でも亀裂を生ぜず、配合(2)は10回サイクルでも亀裂を生じなかつた。

成 分	配合例(1)	配合例(2)
(A)	55	45
(B)	9	7
2~3ミクロン結晶性シリカ	10	37
0.16cmグラスファイバー	25	12
白金触媒	1	1
白金触媒*	1	1

上記すべての量は重量部 \* 0.4重量部の白金含有物

#### 実施例 4

本実施例は、ジフエニルシロキサンを全々含まぬベース樹脂使用の例である。本実施例のベース樹脂は、40モル単位のモノフエニルシロキサン、48モル単位のジメチルシロキサン、12モル単位のメチルビニルシロキサンの共重合体であつた。用いられた架橋剤は、実施例1の(B)であつた。この樹脂と架橋剤は、下記の充填剤に同量混ぜ、上記テスト(II)に従ひ試験したところ、5回目のサイクル迄は、何等の亀裂を生じなかつた。配合は40重量部の樹脂と架橋剤の合計物、2乃至3ミ

クロム結晶シリカの47重量部、0.16%のガラスファイバー類12重量部、黒炭料1重量部、白金触媒1重量部であった。

架橋化樹脂はシヨアD硬度で60であった。

# 第一表

モノアエニル シロキサン	ジメチル シロキサン	メチル水素 シロキサン	トリメチル シロキサン	サイタル数
35	0	55	10	失敗
10	15	65	10	〃
10	20	60	10	〃
10	25	55	10	〃
10	30	50	10	3
10	35	45	10	3

代理人 浅 村 皓  
外 名

## 手続補正書 (自稿)

昭和57年3月27日

特許庁長官殿

### 1. 事件の表示

昭和57年特許第 1249 号

### 2. 発明の名称

硬化可能なシリコン樹脂組成物

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所  
(氏名)  
(名称)

ダウ・コーニング・コーポレーション

### 4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング331

電話 (211) 3651 (代表)

氏名

(6669) 浅 村 皓

### 5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

### 6. 補正により増加する発明の数

### 7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

発明の詳細な説明の欄

### 8. 補正の内容

別紙のとおり

特開第52-18755(5)

### 5. 添付書類の目録

01 請求書	1通	04 審判官及び其の訳文	1通
02 明細書	1通	05 補充特許請求の範囲の訳文	1通
03 特許請求の範囲	2通	06 出願審査請求書	1通

### 6. 前記以外の発明者・特許出願人または代理人

#### (1) 発明者

#### (2) 出願人

#### (3) 代理人

住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング331

電話 (211) 3651 (代表)

氏名 (7204) 齊藤士 浅 村 皓

住所 所

氏名 (6928) 齊藤士 寺 崎 孝 一

住所 所

氏名 (6772) 齊藤士 西 立 人

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第6頁第15行～第16行

「SiHと……存在」を「共重合体AとBとの混合物中のSiHとSiビニルとがモル比(±10%)で存在」に訂正する。

## 2. 特許請求の範囲

ロン<sup>(1)</sup>の平均粒子径をもつ結晶性シリカ/0乃至50重量%から本質的になる硬化可能な組成物。

(1)(A) モル%で、35乃至42モノフエニルシロキサン単位、0乃至12ジフエニルシロキサン単位、35乃至50ジメチルジロキサン単位及び8乃至15ビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) モル%で、8乃至15ジフエニルシロキサン単位、30乃至55メチル水素シロキサン単位、28乃至45ジメチルシロキサン単位及び5乃至12トリメチルシロキサン単位の共重合体との

混合物から本質上なり、しかも共重合体AとBとの前記混合物中のSiHとSiビニルが実質上モル比(±0.5%許容)で存在するより少量であることを特徴とする硬化可能な組成物。

(2)白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範囲(1)の硬化可能な組成物。

(3) 特許請求範囲(1)の(A)ガラス(B)35乃至60重量%、0.08乃至0.32mmの平均径をもつガラスファイバー5乃至25重量%、及び2乃至8ミク

## ①日本国特許庁

## ④特許出願公報

## 特許公報

昭53-20545

⑥ Int. Cl.<sup>8</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内登録番号 ④公告 昭和53年(1978) 6月 27日  
 C 08 L 83/04 25(1) D 81 6779-45  
 C 08 K 3/36 25(1) A 211.11 6358-48  
 C 06 K 7/14 25(1) A 211.2 6358-48 発明の数 2

(金 4 頁)

1

2

## ⑤硬化可能なシリコーン樹脂組成物

⑦特 願 昭 51-1349

⑧出 願 昭 51(1976) 1月7日

公 開 昭 52-18755

⑨昭 52(1977) 2月12日

優先権主張 ① 1975年8月4日 ② アメリカ  
国(US) ③ 601781⑩発 明 者 アラン・エドワード・ミンク  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド  
ランド・ノース・ワルド・ロード  
1952⑪出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーシ  
ョン  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド  
ランド

⑫代 理 人 井理士 浅村倫 外 3名

## ⑬特許請求の範囲

1 (A) 3.5乃至4.2モル%のモノフェニルシ  
ロキサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシ  
ロキサン単位、3.5乃至5.0モル%のジメチル  
シロキサン単位及び8乃至1.5モル%のビニル  
メチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) 8乃至1.5モル%のジフェニルシロキサン単  
位、3.0乃至5.5モル%のメチル水素シロキ  
サン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシロ  
キサン単位及び5乃至1.2モル%のトリメチルシ  
ロキサン単位の共重合体との

混合物から本質上なり、しかも共重合体AとB  
との前記混合物中のSiHとSiビニルが実質上等  
モル比(±10%許容)で存在するような量であ  
ることを特徴とする硬化可能な組成物。

2 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範  
囲1の硬化可能な組成物。

3 (A) 3.5乃至4.2モル%のモノフェニルシ  
ロキサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシ

ロキサン単位、3.5乃至5.0モル%のジメチル  
シロキサン単位及び8乃至1.5モル%のビニル  
メチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) 8乃至1.5モル%のジフェニルシロキサン  
単位、3.0乃至5.5モル%のメチル水素シロキ  
サン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシロ  
キサン単位及び5乃至1.2モル%のトリメチルシ  
ロキサン単位の共重合体

との混合物(ただし、共重合体AとBは前記混  
合物中のSiHとSiビニルが実質上等モル比(±  
10%許容)で存在するような量である)の3.5  
乃至6.0重量%、0.08乃至0.32mmの平均長を  
もつグラスファイバー5乃至2.5重量%、及び2  
乃至8ミクロンの平均粒子径をもつ触媒性シリカ  
1.0乃至5.0重量%から本質的になる硬化可能な  
組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は、無溶剤型シリコーン樹脂類の分野に  
関するものである。無溶剤型シリコーン樹脂は、溶  
剤で希釈する必要なしに、塗面に塗ることができま  
した含液剤、カプセル化剤としても使用すること  
ができる樹脂である。無溶剤型樹脂類のうちで、

SiHのSiビニルへの付加によつて、硬化される  
ものが最も商業的に受け入れられる樹脂類のもので  
ある。これらの樹脂類は、ふたつの主要な応用、  
すなわち、塗料とカプセル化剤に有用である。

具金のよい被覆用樹脂の製造に必要な樹脂の弾  
性質は具金のよい含液剤、カプセル化剤製造に必  
要とされているものと異なっている。このことは熱

的衝撃として知られる現象に関してはことに当つ  
ている。熱的衝撃は広範囲に亘り、急激な温度変  
化に抵抗する樹脂の能力に關係する。樹脂が被覆  
物という用いられるとき、本樹脂とベースになる

下層、一般的には、金属層との接合は、ふたつの  
界面にあり、つまり、樹脂と下層との間の膨張と  
収縮の差異により、本樹脂の一面にだけ歪力を與  
える。さらに、塗料用樹脂は、常に薄層状であり、

-181-



(2)

特公 昭 53-20545

3

よく知られている通り、薄膜は厚膜より熱的衝撃をうけにくいため、電子工学分野に用いられるカプセル化、または、含炭素樹脂は、例えば、本開明は、強度係数が著しく異なることがある商品ではある樹脂マトリックス内に埋め込まれる。このような状況では、強度の変動により強度の場合、同一の樹脂上に置かれたよりも、本樹脂上に制限のないさらに大きな歪力を生ずる。この理由から塗膜に例えば、牽引モーター類に使用するとき、著るしく満足な樹脂膜でも、電気または電子工學装置用のボスティング、カプセル化用化合物としては、金々不適当である。

本発明の目的は、カプセル化剤樹脂として著るしく有用な充填または、非充填の両方の状況においても、改良された熱衝撃性をもつ無溶剤型シリコン樹脂の製造方法である。

無溶剤型樹脂の配合について、考慮が必要な事項のひとつは、ベースになる本樹脂の組成でなく、その架橋剤の組成である。例えば、同一のベース樹脂でもその架橋剤の組成によつては、全く異つた熱衝撃性を与へることができる。本発明樹脂の成功は、とくにジメチル含有量に關し使用される架橋剤類によるものである。

SiH-ビニル型の無溶剤型樹脂は、アメリカ特許第2,915,497に示されているように、1956年以後公知である。本特許では、架橋剤は、フェニル含有メチル水素化合物で、ジメチルシロキサン含有の欠如しているものと規定している。

無溶剤樹脂の塑性は、アメリカ特許第3,631,220に示されているが、樹脂と架橋剤間の不適合性の問題は、ある種のα-メチルステリルで酸性のオルガノポリシロキサン類を用いて解決された。本特許では、用いられる架橋剤の分子量に、ある種の臨界的制限がなければ、不適合性を生ずると述べている。さらに、本特許は、無溶剤型樹脂の熱安定性を改良することに關係している。すなわち、酸化による劣化に対抗する高温での組成物の安定性を改良することに關係している。

高度の加工は、造膜用に設計された無溶剤型樹脂膜に、主として關係していることがアメリカ特許第3,732,330に見られる。この種の樹脂膜は、牽引モーター類の塗膜に、高度に腐蝕的効果を立証した。本特許に示された樹脂のある種の熱的衝撃抵抗は、厚膜内の架橋時、本文、後述の比

4

較例結果によつて示されているように劣る。

1975年3月13日出願のアメリカ合衆国特許出願中558,026号は、優れた熱衝撃抵抗をもつる種の導電性無溶剤型樹脂膜に關係するものである。然し乍らこれらの樹脂膜では、ビニル基と三SiH基は、三價族シリコン原子膜に制限されている。ジメチルビニルシロキサン類とジメチル水素シロキサン類は、メチルビニルシロキサン類やメチル水素シロキサン類より、比較的に、高価であり、これらの樹脂膜の導電性は、カプセル化剤への応用については、いつも望ましいとは限らない。それ故に、より安価な有機シリコン無溶剤型樹脂が必要となり高価で複雑でも、いつぱう優れた熱的衝撃抵抗をもつものが必要となつた。本申請書は樹脂の後者の型に關係する。

本発明は、(A)3.5乃至4.2モル%のモノフェニルシロキサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシロキサン単位、3.5乃至5.0モル%のジメチルシロキサン単位及び8乃至15モル%のビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、(B)8乃至15モル%のジフェニルシロキサン単位、5乃至5.5モル%のメチル水素シロキサン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシロキサン単位、5乃至12モル%のトリメチルシロキサンの共重合体ととの混合物であつて、共重合体AとBとの混合物中のSiHとSiビニルとが等モル比(±1.0%許容)で存在するような量の混合物からなることを特徴とする硬化可能な樹脂状物質に關する。

本発明の組成物は、任意の常法で、SiHのSiビニルへの添加をおこす、例えば、過酸化物質、ロジウム触媒類、より好ましい触媒類として出願人に、今迄知られている白金触媒類を用いて酸化する。これらの知られた触媒類は、木炭や塩素化白金膜上に分散された白金のような無機化合物類、または、白金または、塩素化白金膜のオレフィン類との混合物類、または、白金の不飽和有機シリコン化合物類を添付する。または、白金-硫黄複合体系のような有機白金化合物類の何れでもよい。

当該樹脂の製造に用いられる触媒類は任意の希望方法で加へられる。一成分包膜を望むときは、組成物の時期尚早の架橋を妨げるアセチレン系アルコール類などのインヒビター類を含ませたらよい。然し、二成分包膜組成物が、商業化されており、一般的に(A)と(B)の混合物に、充填剤を加え、

(3)

特公 昭 53-20545

5

6

または充填剤を加えぬものが第一成分で、(A)と白金触媒との混合物を第二成分としている。これらの両成分は、それから、希望時間又ませ、希望温度迄、一般的には、150℃以上に、加熱により、組成物が硬化される。

上述のように、本発明の樹脂類は、充填剤を用いない場合、優れた衝撃抵抗が得られ、塗料または、食食用樹脂類の何れにも使用される。然しながら経済的または、ある場合には、熱的衝撃のみたつ見地から充填剤を用いることは有効であり、好ましい充填剤としては、グラスファイバー類が微粉化結晶性シリカがよい。

かくして、本発明は(A)及び(B)合計の35乃至65重量%、0.08乃至0.32cmの長さの5乃至25重量%のグラスファイバー類、2乃至8ミクロンの結晶性シリカの10乃至50重量%から成立つことを特徴とする硬化可能な組成物に係る。さらに、より好ましい組成物としては、45乃至55重量%の(A)および(B)合計値、10乃至15重量%のグラスファイバー類、3.0乃至4.5重量%の微粉シリカである。本発明に用いられるグラスファイバー類は、0.08乃至0.32cmの平均長のハンマーミルで微粒化されたグラスファイバーが好ましい。0.15cmのファイバー類がより望ましい。これらのファイバー類は、市販されている。より好ましいシリカ充填剤としては、2乃至8ミクロン、より好ましくは、2乃至5ミクロンの範囲の平均粒子径をもつ粉砕された石英である。これらの充填剤類も市販されている。

本発明の樹脂類、(A)及び(B)ともに、該当のクロロシラン類を一添に加水分解し、ついで、ヒドロキシ含有物を液じ、希望粘度へその樹脂をもたらし、製品の繊維によつて製造するのが最良である。この加水分解と乾燥は、一般的に、炭化水素例えば、トルエン溶液中の過剰クロロシラン類を水に加え、加水分解を完結させ、水層を分離しトルエン層は、向流で水の除去を行いつつ微粒液の存在下還流する。

上述のとおり、本発明の組成物は、とくに電気または、電子工業装置のカパシタ剤に適切である。然し、これらはまた、塗料組成物やシリコン樹脂類がふつう用いられるような他の用途にも用いられる。

本発明の組成物の熱的衝撃抵抗は、次の方法により試験された。試験を加へた樹脂のサンプルは、直径5.08cmのアルミ皿に置き脱気されて、スチールワッシャー(Washer)をささえる刀をもつ点造ゲル化された。外径2.54cm、内径1.1cm、厚み0.16cmで目方が6.6gのワッシャーをゲルの真上で上記の皿の中央へおく。過量組成物を、それから皿へ注ぎワッシャーの完全なカプセル化を行う。樹脂または、樹脂及び充填剤の全量は25gである。サンプル類は、空気循環炉内で硬化され、室温迄冷却し、皿より取出す。硬化サンプルの破砕温度は、ふたつのテストの各々の間で異なる熱的サイクリングによつて決定する。テスト(1)では、サンプルは、16時間、100℃で架橋し、ついで、炉内において、200℃迄加熱する。炉より取出し室温迄冷却する。冷却サンプルは、温度計付容器内へおき、容器を、ドライアイス浴へ脱機する。このように温度反復下げ、そのサンプルが、破砕される温度は、その間の個便計をよみ記録する。

テスト(II)は、上述のように、ワッシャーのカプセル化を含み、150℃、90分間で、サンプルを硬化する。このサンプルを、凍庫より取出し直ちに、-50℃又は-75℃の何れかの冷却浴へ沈める。このサンプルを、それから+150℃と-50℃または、-75℃の間を、規定サイクル数、または、分解が生ずる迄サイクルされる。サイクル数を記録する。

下記の当量という言葉は、ベースになる樹脂と、架橋化剤とを8:1と3:1のモル比でモル量10%になるような量で使われたことを意味である。次の実施例は、例証を示すため、追加の特許請求の範囲に逐法に叙述されている発明を限定するものとして解決されるべきでない。

実施例 1

本実施例は、本発明の充填剤のない場合の樹脂の優秀性をアメリカ特許4637323.33で示されている同様の炭酸樹脂とを比較で示した。本発明樹脂は、40モル%のモノフェニルシロキサン単位、10モル%のジフェニルシロキサン単位、40モル%のジメチルシロキサン単位、10モル%のフェニルメチルシロキサン単位、ベース樹脂(A)から成立つ。用いられる架橋剤(B)は、10モル%のモノフェニルシロキサン単位、35モル%のジメ

(4)

特 公 昭 53-20545

7

8

チルシロキサン単位、4.5モル%のメチル水素シロキサン単位と、1.0モル%のトリメチルシロキサン単位からの共重合体である。

比較としての樹脂は、3.75モル%のモノフエニルシロキサン単位、7.5モル%のモノメチルシロキサン単位、3.0モル%のジメチルシロキサン単位、2.0モル%のメチルヒュルシロキサン単位と5モル%のトリメチルシロキサン単位の混合物で、これらは3.5モル%のジフエニルシロキサン単位、5.5モル%のメチル水素シロキサン単位と1.0モル%のトリメチルシロキサン単位から成立つ共重合体と共に用いる。

これらの組成物の各成分は、適量の白金触媒とまぜ、上述のワッシャーのカプセル化に使用する。各サンプルを、つぎに、上述の熱衝撃テスト(1)を行いその結果、本発明樹脂は、-44℃の液相温度をもつが、いづれかの比較の樹脂は+150℃であることが判明した。

#### 実施例 2

本実施例のベース樹脂は実施例1、の(A)である。本樹脂を下記の架橋剤類と等量にまぜ、どの場合でも、一定量の白金触媒を用い、ベース樹脂と架橋剤の割合が、ベース樹脂と架橋剤の5.0重量%の充満剤、2乃至3ミクロンの結晶性シリカ4.5重量%、0.08mmのハンマーミルで粉砕した5重量%のグラスファイバーで配合されている。各配合物はそれから上記熱衝撃テスト(1)にかけ、結果は表1に示す。

本実施例は、ジメチルシロキサンの架橋剤の量を重量%に換算して述べている。

#### 実施例 3

\* 本実施例は、実施例1の樹脂(A)と架橋剤(B)に、白金触媒と下記割合の充満剤を用いてある。各例とも、配合物は熱衝撃テスト(1)に用いられ、そのときの温度サイクルは、+150℃から-75℃である。サンプル(1)は5回のサイクル後でも亀裂を生ぜず、配合(2)は10回サイクルでも亀裂を生じなかつた。

成 分	配合例(1)	配合例(2)
(A)	55	43
(B)	9	7
2〜3ミクロン結晶性シリカ	10	3.7
0.16mmグラスファイバー類	25	12
黒 銅 料	1	1
白金触媒*	1	1
上記すべての量は重量部	* 0.4%重量の白金含有物	

#### 実施例 4

本実施例は、ジフエニルシロキサンを全々含まぬベース樹脂使用の例である。本実施例のベース樹脂は、4.0モル%のモノフエニルシロキサン、4.8モル%のジメチルシロキサン、1.2モル%のメチルヒュルシロキサンの共重合体であつた。用いられた架橋剤は、実施例1の(B)であつた。この樹脂と架橋剤は、下記の充満剤に同量にまぜ、下記テスト(1)に従い試験したところ、5回目のサイクル迄は、何等の亀裂を生じなかつた。配合は4.0重量部の樹脂と架橋剤の合計物、2乃至3ミクロン結晶性シリカの4.7重量部、0.16mmのグラスファイバー類1.2重量部黒銅料1重量部、白金触媒1重量部であつた。

\* 架橋化樹脂はショアD硬度で60であつた。

表 1

モノフエニル シロキサン	ジメチル シロキサン	メチル水素 シロキサン	トリメチル シロキサン	サイクル数
3.5	0	5.5	1.0	失敗
1.0	1.5	6.5	1.0	"
1.0	2.0	6.0	1.0	"
1.0	2.5	5.5	1.0	"
1.0	3.0	5.0	1.0	3
1.0	3.5	4.5	1.0	3